

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 08306**

(54) Nouvelles 1,3,4-thiadiazol-2-ylurées, leur procédé de préparation et leur application comme fongicides.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 07 D 285/12; A 01 N 9/12.**

(22) Date de dépôt ..... **22 mars 1978, à 15 h 11 mn.**

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 23 mars 1977, n. P 27 12 630.3 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... **B.O.P.I. — «Listes» n. 42 du 20-10-1978.**

(71) Déposant : Société dite : **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

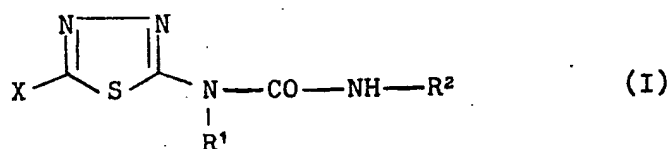
(74) Mandataire : **Rinuy, Santarelli.**

AC

La présente invention concerne de nouvelles 1,3,4-thiadiazol-2-ylurées, leur procédé de préparation et leur application comme fongicides.

Il est connu que l'éthylène-1,2-bisdithiocarbamate de zinc ("Zineb") peut être utilisé avantageusement dans la lutte contre des mycoses des plantes (voir "Phytopathology" 33, 1113 (1963)). Toutefois, l'utilisation de ce composé comme agent de désinfection des semences n'est possible que dans des conditions limitées, attendu qu'il est peu efficace lorsqu'on l'utilise en faibles quantités et à de faibles concentrations.

La Demanderesse vient de découvrir les très bonnes propriétés fongicides des nouvelles 1,3,4-thiadiazol-2-ylurées de formule :



dans laquelle :

- 15  $\text{R}^1$  est un groupe alkyle  
 $\text{R}^2$  est un groupe phényle portant, le cas échéant, un ou plusieurs substituants et  
 $\text{X}$  est un atome d'hydrogène ou d'halogène.

La Demanderesse a en outre découvert un procédé de  
 20 préparation des 1,3,4-thiadiazol-2-ylurées de formule (I), procédé qui consiste à faire réagir des 2-alkylamino-1,3,4-thiadiazoles de formule :



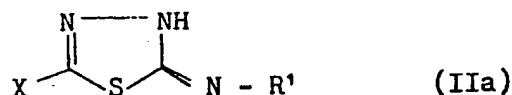
dans laquelle

- ( $\text{R}^1$  et  $\text{X}$  sont les définitions données ci-dessus), avec des isocyanates de formule :



(dans laquelle  $R^2$  a la définition donnée ci-dessus), en présence d'un diluant et en la présence éventuelle d'un catalyseur.

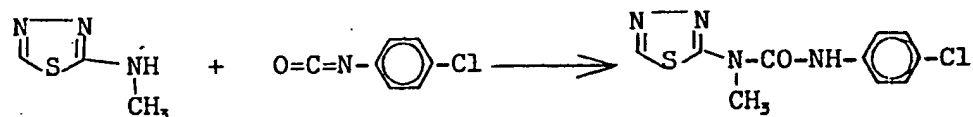
- Les composés de départ de formule (II) peuvent exister également sous la forme de 2-alkylimino-1,3,4-thiadiazoles de formule :



(voir "Chem. Berichte" 27, 622 (1894)), mais cela est sans importance pour les composés de formule (I) de l'invention.

- Il est surprenant de constater que les 1,3,4-thiadiazol-2-ylurées de l'invention n'ont pas de propriétés herbicides, contrairement aux composés connus à propriétés herbicides dans lesquels X est un groupe alkylsulfonyle ou trifluorométhyle (voir, par exemple, les demandes de brevet de la République Fédérale d'Allemagne DOS n° 1 901 672 et DOS n° 1 770 467).
- Il est en outre surprenant de constater que les 1,3,4-thiadiazol-2-ylurées de l'invention déploient une bien plus grande activité fongicide, notamment vis-à-vis des maladies des céréales, que l'éthylène 1,2-bisdithiocarbamate de zinc qui est une substance connue de même type d'activité. Les substances actives de l'invention représentent donc un enrichissement de la technique.

- Si l'on utilise le 2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole et l'isocyanate de 4-chlorophényle comme composés de départ, on peut reproduire le processus réactionnel par le schéma suivant :



Les 2-alkylamino-1,3,4-thiadiazoles que l'on doit utiliser comme composés de départ sont définis par la formule

générale (II). Dans cette formule,  $R^1$  représente de préférence un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant 1 à 12 atomes de carbone. X est de préférence un atome d'hydrogène ou un halogène tel que le chlore et le brome.

5 A titre d'exemples de composés de départ de formule (II), on mentionne les composés suivants :

- 2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-fluoro-2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-chloro-2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 10 - 5-bromo-2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-iodo-2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-chloro-2-éthylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-bromo-2-éthylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-chloro-2-propylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 15 - 5-bromo-2-propylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-chloro-2-isopropylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-bromo-2-isopropylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-chloro-2-butylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-bromo-2-butylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 20 - 5-chloro-2-isobutylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-bromo-2-isobutylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-chloro-2-tertiobutylamino-1,3,4-thiadiazole,
- 5-bromo-2-tertiobutylamino-1,3,4-thiadiazole.

Les 2-alkylamino-1,3,4-thiadiazoles de formule (II)  
25 dans laquelle X est un atome d'hydrogène sont des composés connus (voir "J. Org. Chem. 38, 3949 (1973)). Les 5-halogéno-2-alkylamino-1,3,4-thiadiazoles de formule (II) sont par contre des composés nouveaux, qui peuvent cependant être préparés par des procédés dont le principe est connu (voir demande de bre-  
30 vet de la République fédérale d'Allemagne DOS n° 2 435 005 et brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 830 925). Ainsi, on obtient par exemple par traitement d'un 2-alkylamino-1,3,4-thiadiazole dans l'acide acétique à des températures de 20 à 60°C avec le brome, le 5-bromo-2-alkylamino-1,3,4-thiadiazole et,  
35 par réaction subséquente avec l'acide chlorhydrique dilué, à des températures de 80 à 120°C, le 5-chloro-2-alkylamino-1,3,4-thiadiazole (voir également les exemples de préparation).

Les composés de formule générale (II) dans laquelle

X est un atome de chlore ou de brome sont en particulier des produits intermédiaires nouveaux intéressants. Par réaction avec des isocyanates ou aussi à l'aide des dérivés d'acide carboxylique qui sont aptes à réagir avec le groupe 2-aminoalkyle, on peut obtenir les produits homologues nouveaux.

Les isocyanates que l'on doit en outre utiliser comme composés de départ sont définis par la formule générale (III). Dans cette formule,  $R^2$  désigne de préférence un groupe phényle portant un ou plusieurs substituants. Comme substituants qui peuvent être identiques ou différents, on considère de préférence un halogène, notamment le fluor, le chlore ou le brome ; un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant 1 à 4 atomes de carbone ; un groupe alkoxy ou alkylthio ayant 1 à 4 atomes de carbone ; un groupe halogénalkyle, halogénalkyloxy ou halogénalkylthio ayant chacun jusqu'à 4 atomes de carbone et jusqu'à 5 atomes d'halogène, notamment jusqu'à 2 atomes de carbone et jusqu'à 3 atomes d'halogène identiques ou différents, les halogènes pouvant être notamment le fluor et le chlore, par exemple les groupes trifluorométhyle, trifluorométhoxy, trifluorométhylthio, chlorométhyle, chlorométhoxy et chlorométhylthio ; des groupes alkoxy-carbonyl ou alkoxy-carbonylalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone dans chaque radical alkyle ; des groupes alkoxy-carbonylalcényle ayant 1 à 4 atomes de carbone par radical alkyle et 2 à 4 atomes de carbone par radical alcényle ; des groupes dialkylamino ayant 1 ou 2 atomes de carbone par radical alkyle ; des groupes alkoxy-carbonylalkylamino ayant 1 ou 2 atomes de carbone par radical alkyle ; un groupe phényle ou phénoxy éventuellement substitué par un halogène, notamment le fluor, le chlore ou le brome, un radical alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone ou un radical halogénalkyle ayant jusqu'à 3 atomes d'halogène et 4 atomes de carbone ; ainsi qu'un groupe nitro ou cyano.

A titre d'exemples de composés de départ de formule (III), on mentionne les composés suivants :

isocyanate de phényle, isocyanate de 4-chlorophényle, isocyanate de 3-chlorophényle, isocyanate de 2-chlorophényle, isocyanate de 4-fluorophényle, isocyanate de 3-fluorophényle, isocyanate de 2-fluorophényle, isocyanate de 2,4-dichlorophényle, isocya-

nate de 2,3-dichlorophényle, isocyanate de 2,5-dichlorophényle, isocyanate de 2,6-dichlorophényle, isocyanate de 4-chloro-2-méthylphényle, isocyanate de 2-chloro-4-méthylphényle, isocyanate de 2-chloro-5-méthylphényle, isocyanate de 4-chloro-2-éthylphényle, isocyanate de 4-méthylphényle, isocyanate de 3-méthylphényle, isocyanate de 2-méthylphényle, isocyanate de 4-trifluorométhylphényle, isocyanate de 3-trifluorométhylphényle, isocyanate de 2-trifluorométhylphényle, isocyanate de 3-chlorométhylphényle, isocyanate de 2-chloro-4-trifluorométhylphényle, isocyanate de 4-trifluorométhoxyphényle, isocyanate de 4-trifluorométhylthiophényle, isocyanate de 4-méthoxyphényle, isocyanate de 4-éthoxyphényle, isocyanate de 4-méthylthiophényle, isocyanate de 4-éthylthiophényle, isocyanate de 3,4-dichloro-5-méthylphényle, isocyanate de 3-chlorométhyl-4-chlorophényle, isocyanate de 3-(2-chloroéthyl)phényle, isocyanate de 3-méthoxycarbonylphényle, isocyanate de 3-butoxycarbonylphényle, isocyanate de 3-diméthylaminophényle, isocyanate de 3-(méthylméthoxycarbonylamino)-phényle, isocyanate de 3-éthoxycarbonylvinylphényle, isocyanate de 4-(4-chlorophényl)-phényle, isocyanate de 4-(4-chlorophénoxy)-phényle, isocyanate de 4-nitrophényle, isocyanate de 3-nitrophényle, isocyanate de 4-cyanophényle.

Les isocyanates de formule (III) sont connus ou peuvent être préparés par des procédés classiques connus, par exemple par réaction d'amines ou d'amides avec le phosgène ou le chlorure d'oxalyle et chauffage subséquent.

Pour la réaction conforme à l'invention, on considère comme diluant de préférence tous les solvants organiques inertes. Ce sont notamment des nitriles tels que le propionitrile, en particulier l'acétonitrile ; des éthers tels que le tétrahydrofuranne ou le dioxanne ; des formamides, notamment le diméthylformamide ; des hydrocarbures, en particulier le toluène ; des hydrocarbures halogénés, tels que le chlorure de méthylène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme ou le chlorobenzène ; ainsi que des esters, notamment l'acétate d'éthyle.

Comme catalyseurs, on peut utiliser de préférence des bases tertiaires telles que la triéthylamine et la pyridine ou des composés organiques d'étain tels que le dilaurate de

dibutylétain.

Les températures de réaction peuvent varier entre d'assez larges limites. On opère généralement entre 0 et 120°C, de préférence entre 20 et 100°C. De préférence, on opère à la  
5 température d'ébullition du solvant que l'on choisit d'utiliser.

Dans la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on opère de préférence sur des quantités molaires. Les composés de formule (I) sont isolés de façon classique.

10 Des exemples de représentants particulièrement efficaces des substances actives de l'invention sont mentionnés ci-après, en plus des exemples de préparation et des exemples du tableau I.

- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-phénylurée,
- 15 - 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-chloro-3-méthylphényl)-urée,
- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(3-chloro-4-méthylphényl)-urée,
- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(2-chlorophé-  
20 nyl)-urée,
- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(3-trifluoro-méthylphényl)-urée,
- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(2,4-dichloro-phényl)-urée,
- 25 - 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(2-chloro-5-méthylphényl)-urée,
- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-chloro-2-méthylphényl)-urée,
- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(3-méthylphényl)-  
30 urée,
- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-méthylphényl)-urée,
- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-fluorophényl)-urée,
- 35 - 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-chloro-3-trifluorométhylphényl)-urée,
- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-trifluoro-méthylthiophényl)-urée,

- 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(3-butoxycarbonylphényl)-urée,
- 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-phénylurée,
- 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-chloro-3-méthylphényl)-urée,
- 5 - 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(3-chloro-3-méthylphényl)-urée,
- 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(2-chlorophényl)-urée,
- 10 - 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(3-trifluorométhylphényl)-urée,
- 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(2,4-dichlorophényl)-urée,
- 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(2-chloro-5-méthylphényl)-urée,
- 15 - 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-chloro-5-méthylphényl)-urée,
- 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(3-méthylphényl)-urée,
- 20 - 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-méthylphényl)-urée,
- 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-fluorophényl)-urée,
- 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-chloro-3-trifluorométhylphényl)-urée,
- 25 - 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-trifluorométhylthiophényl)-urée,
- 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(3-butoxycarbonylphényl)-urée,
- 30 - 1-éthyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-phénylurée,
- 1-éthyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(2,4-dichlorophényl)-urée,
- 1-éthyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-méthylphényl)-urée,
- 1-éthyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-fluorophényl)-urée,
- 1-propyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-phénylurée,
- 35 - 1-propyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(2,4-dichlorophényl)-urée,
- 1-propyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-méthylphényl)-urée,
- 1-propyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-fluorophényl)-urée,



- 1-éthyl-1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-phénylurée,
- 1-éthyl-1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(2,4-dichloro-phényl)-urée,
- 1-éthyl-1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-méthylphényl)-urée,
- 5 - 1-éthyl-1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-fluorophényl)-urée,
- 1-éthyl-1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée,
- 10 - 1-éthyl-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-phénylurée,
- 1-éthyl-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(2,4-dichlorophényl)-urée,
- 1-éthyl-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-méthylphényl)-urée,
- 15 - 1-éthyl-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-fluorophényl)-urée,
- 1-éthyl-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée,
- 1-isopropyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée,
- 20 - 1-butyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée,
- 1-isobutyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée,
- 1-sec.-butyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée,
- 25 - 1-tertobutyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée,
- 1-hexyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée,
- 1-dodécyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée.

Les substances actives de l'invention ont une grande activité fongitoxique. Aux concentrations nécessaires pour la lutte contre des champignons, elles ne nuisent pas aux plantes de culture. Pour ces raisons, il est avantageux de les utiliser comme substances de protection des plantes pour la lutte contre des champignons. Dans la protection des plantes, des substances fongitoxiques sont utilisées pour lutter contre des plasmodiophoromycètes, des oomycètes, des chytridiomycètes, des zygomycètes, des ascomycètes, des basidiomycètes et des deutéromycètes.

Les substances actives conformes à l'invention ont un large champ d'activité et peuvent être utilisées contre des champignons qui parasitent les parties aériennes de plantes ou qui attaquent les plantes par le sol, ainsi que contre des  
5 agents pathogènes transmissibles par les graines.

Les substances actives de l'invention peuvent être utilisées comme agents phytosanitaires pour le traitement des graines ou du sol et pour traiter des parties aériennes de plantes.

10 Les composés de l'invention, utilisés comme agents de désinfection des semences, sont efficaces contre des mycoses transmissibles par les graines, à savoir par désinfection de la surface des graines, par exemple contre la maladie des stries de l'orge, ainsi que de façon systémique contre des champignons  
15 pathogènes à l'intérieur des graines, par exemple la carie du blé et de l'orge. En outre, on assure par la désinfection des semences une protection systémique contre des infections fongiques des pousses, par exemple contre l'oidium.

Les substances actives conformes à l'invention peuvent être incorporées dans les formulations classiques telles que solutions, émulsions, suspensions, poudres, pâtes, granulés.  
20 On prépare ces formulations d'une manière connue, par exemple en mélangeant les substances actives avec des diluants, c'est-à-dire des solvants liquides, des gaz liquéfiés sous pression et/ou des supports solides, en utilisant éventuellement des  
25 agents tensio-actifs, c'est-à-dire des émulsionnants et/ou des agents dispersants et/ou des agents moussants. Lorsqu'on utilise l'eau comme diluant, on peut par exemple utiliser aussi les solvants organiques comme solvants auxiliaires. Comme sol-  
30 vants liquides, on considère principalement des hydrocarbures aromatiques tels que le xylène, le toluène, le benzène ou des alkylnaphtalènes, des hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques chlorés tels que des chlorobenzènes, des chloréthylènes ou le chlorure de méthylène, des hydrocarbures aliphatiques tels que  
35 le cyclohexane ou des paraffines, par exemple des fractions de pétrole, des alcools tels que le butanol ou le glycol ainsi que leurs éthers et esters, des cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone ou la cyclohexanone,

des solvants fortement polaires tels que le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde, ainsi que l'eau ; on entend désigner par diluants ou supports gazeux liquéfiés, des liquides qui sont gazeux à la température et à la pression normales, par exemple des gaz propulseurs pour aérosols tels que le dichlorodifluorométhane ou le trichlorofluorométhane ; comme supports solides, on considère des poudres minérales naturelles telles que des kaolins, des alumines, le talc, la craie, le quartz, l'attapulgite, la montmorillonite ou la terre de diatomées, et des poudres minérales synthétiques telles que la silice, l'alumine et les silicates proprement dispersés ; comme émulsionnants, on considère des émulsionnants non ionogènes et anionogènes tels que des esters polyoxyéthyléniques d'acides gras, des éthers polyoxyéthyléniques d'alcools gras, par exemple des éthers d'alkylarylpolyglycols, des alkylsulfonates, des alkylsulfates, des arylsulfonates, ainsi que les produits d'hydrolyse de l'albumine ; comme dispersifs, on considère par exemple les liqueurs résiduelles lignosulfiteiques et la méthylcellulose.

Les substances actives conformes à l'invention peuvent être présentes dans les formulations en mélange avec d'autres substances actives connues telles que des fongicides, des insecticides, des acaricides, des nématicides, des herbicides, des substances de protection contre les dégâts causés par les oiseaux, des substances de croissance, des substances nutritives pour les plantes et des agents améliorant la structure du sol.

Les formulations contiennent généralement entre 0,1 et 95 % en poids de substance active, de préférence entre 0,5 et 90 %.

Les substances actives peuvent être utilisées telles quelles, sous la forme de leurs formulations ou sous les formes d'application obtenues par dilution de ces formulations, par exemple solutions, émulsions, suspensions, poudres, pâtes et granulés prêts à l'emploi. L'application est effectuée de manière classique, par exemple par arrosage, pulvérisation, aspersion, poudrage, diffusion, désinfection à sec, désinfection par voie humide, désinfection par immersion, désinfection par suspension, ou incrustation.

Dans le cas de l'application comme fongicides foliaires, les concentrations en substances actives dans les formes d'application peuvent varier entre d'assez larges limites. Elles se situent généralement entre 0,1 et 0,0001 % en poids, de préférence entre 0,05 et 0,0001 %.

Dans le cas du traitement des semences, on doit généralement utiliser des quantités de substances actives de 0,001 à 50 g et, de préférence, 0,01 à 10 grammes par kilogramme de semence.

10 A des concentrations un peu plus fortes, on note également l'aptitude des substances actives à influencer la croissance des végétaux.

Les multiples possibilités d'application des composés de l'invention ressortent des exemples pratiques suivants :

15 EXEMPLE A. - Essai de désinfection des semences/carie du blé  
(mycose transmissible par les graines).

Pour obtenir une composition avantageuse de désinfection à sec, on dilue la substance active avec un mélange de parties égales en poids de talc et de kieselguhr pour former un  
20 mélange en poudre fine renfermant la concentration désirée en substance.

On contamine des grains de blé avec 5 g de chlamydospores de *Tilletiacaries* par kilogramme de semence. Pour effectuer la désinfection, on agite les grains par secousses avec  
25 la composition désinfectante dans une bouteille bouchée en verre. On dépose les grains sur un limon humide sous une couche protectrice d'une épaisseur d'étamine et de 2 cm de compost moyennement humide et on les expose pendant dix jours dans un réfrigérateur à 10°C, aux conditions optimales pour la germination  
30 des spores.

On observe ensuite au microscope la germination des spores sur les grains de blé, chacun d'eux portant environ 100 000 spores. L'activité de la substance active est d'autant plus grande que le nombre de spores qui ont germé est plus faible.  
35

Les substances actives, leurs concentrations dans la composition désinfectante, la quantité appliquée de cette

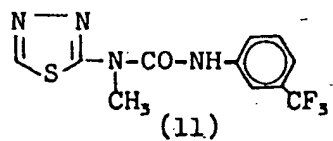
composition et les pourcentages de germination des spores ressortent du tableau suivant.

TABLEAU A

Essai de désinfection des semences/carie du blé

5	Substances actives	Concentra- tion en substance active dans la composi- tion désin- fectante, % en poids	Quantité ap- pliquée de composition désinfectan- te, g/kg de semence	Germination des spores, %
10	Pas de désinfection	-	-	> 10
	$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \diagup \text{Zn} \\   \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \diagdown \\    \\ \text{S} \end{array}$	10	1	0,5
<hr/>				
	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\   \\ \text{S} \end{array} \text{N-CH}_3 \text{ (4)} \text{CO-NH-} \text{C}_6\text{H}_5$	10	1	0,005
	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\   \\ \text{S} \end{array} \text{N-CH}_3 \text{ (1)} \text{CO-NH-} \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$	10	1	0,000
	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\   \\ \text{S} \end{array} \text{N-CH}_3 \text{ (5)} \text{CO-NH-} \text{C}_6\text{H}_3\text{(Cl,CH}_3\text{)}$	10	1	0,05
	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\   \\ \text{S} \end{array} \text{N-CH}_3 \text{ (6)} \text{CO-NH-} \text{C}_6\text{H}_3\text{(CH}_3\text{,Cl)}$	10	1	0,05
	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\   \\ \text{S} \end{array} \text{N-CH}_3 \text{ (9)} \text{CO-NH-} \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$	10	1	0,05

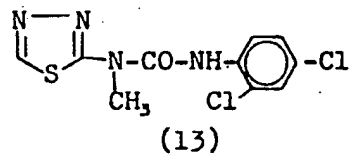
Substances actives	Concentra- tion en substance active dans la composi- tion désin- fectante, % en poids	Quantité ap- pliquée de composition désinfectan- te, g/kg de semence	Germination des spores, %
--------------------	--	---	---------------------------------



10

1

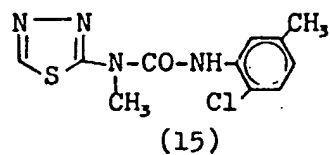
0,05



10

1

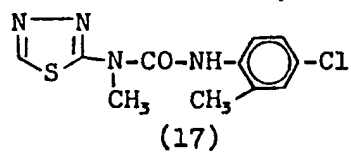
0,005



10

1

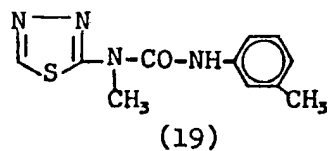
0,05



10

1

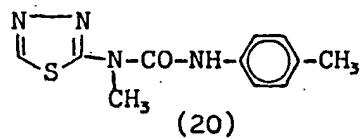
0,05



10

1

0,05

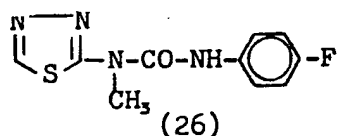


10

1

0,000

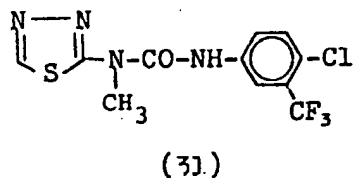
Substances actives	Concentra- tion en substance active dans la composi- tion désin- fectante, % en poids	Quantité ap- pliquée de composition désinfectan- te, g/kg de semence	Germination des spores, %
--------------------	--	---	---------------------------------



10

1

0,005



10

1

0,05

EXEMPLE B. - Essai de désinfection des semences/carie du blé/  
essai à l'air libre (mycose transmissible par les  
graines)

Pour obtenir une préparation convenable de désin-  
5 ffection à sec, on dilue la substance active avec un mélange de  
parties égales en poids de talc et de kiesegel pour obtenir un  
mélange en poudre fine contenant la concentration désirée en  
substance active.

On effectue la désinfection sur quatre portions in-  
10 dividuelles de 100 g chacune, qu'on sème sur quatre parcelles  
de 5 m<sup>2</sup> de superficie. Les pourcentages d'attaque indiqués ont  
été déterminés sur la base du nombre total d'épis malades sur  
les parcelles individuelles et par estimation du nombre total  
d'épis d'après le comptage effectué sur des parcelles paraissant  
15 avoir la même densité de végétation.

Pour éprouver l'activité contre la carie du blé  
(Tilletia caries), on utilise du blé d'hiver (semences certi-  
fiées) qui a été préalablement contaminé avec 2 g de Ohlamydo-  
pores par kilogramme de semence. La désinfection est effectuée  
20 au début du mois d'octobre, les grains sont semés du 10 au 20  
octobre et l'évaluation est effectuée entre la fin du mois de

juin et le milieu du mois de juillet. Les pourcentages d'épis malades sont basés dans chaque cas sur environ 2000 épis par parcelle, ce qui fait un total d'environ 8000 épis dans chaque essai.

- 5 Les substances actives, leurs concentrations dans la composition désinfectante, la quantité appliquée de cette composition et le nombre d'épis malades ressortent du tableau suivant.

TABLEAU B

- 10 Essai de désinfection des semences/carie du blé/essai à l'air libre

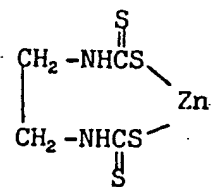
Substance active	Concentra- tion en substance active dans la composi- tion désin- fectante, % en poids	Quantité appliquée de composition désinfectan- te, g/kg de semence	Germination des spores, %
------------------	--	---	---------------------------------

Pas de désinfection

-

-

68,91

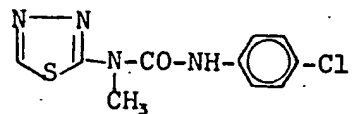


60

2

7,41

(connue)



25

2

0,00

10

2

0,23

(1)



EXEMPLE C. -

## Essai sur Pellicularia

Solvant : 11,75 parties en poids d'acétone

5 Dispersif : 0,75 partie en poids d'éther d'alkylarylpolyglycol

Eau : 987,50 parties en poids

Autres additifs : néant

On mélange la quantité de substances actives nécessaires pour obtenir la concentration désirée de cette substance dans la liqueur pulvérisable avec la quantité indiquée de solvant et de dispersif et on dilue le concentré avec la quantité mentionnée d'eau.

Avec la liqueur pulvérisable, on traite par pulvérisation, jusqu'à ce que des gouttes se détachent, deux groupes de trente plants de riz âgés d'environ quatre semaines. On maintient les plants jusqu'à ce qu'ils soient secs dans une serre à des températures de 22 à 24°C et à une humidité atmosphérique relative de 70 %.

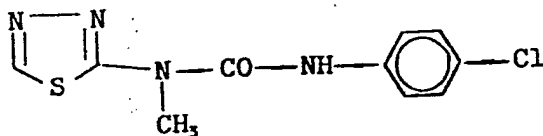
Les plants sont infectés avec une culture sur gélose au malt de Pellicularia sasakii et maintenus à 28-30°C ainsi qu'à une humidité atmosphérique relative de 100 %.

Dans le cas des plants infectés par Pellicularia sasakii, on détermine l'attaque, au bout de cinq à huit jours, des gaines des feuilles par rapport au témoin non traité mais également infecté. On effectue l'évaluation sur la base d'une échelle de notation de 1 à 9 dans laquelle 1 signifie une action à 100 %, 3 signifie une action correcte, 5 une action moyenne et 9 une action nulle. Les substances actives, leurs concentrations et les résultats obtenus ressortent du tableau suivant.

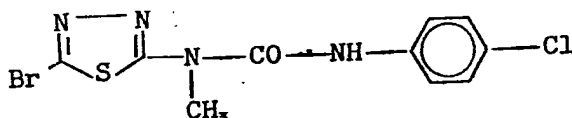
TABLEAU C

## Essai sur Pellicularia

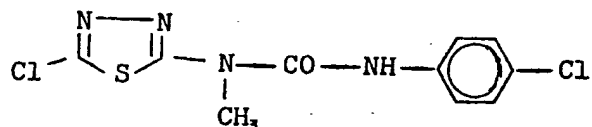
Substance active	Degré d'attaque (1 = action à 100 %, 9 = action nulle) pour une concentration en substance active de 0,025 %
$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \diagup \\   \quad \quad \quad \text{Zn} \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \diagdown \\    \\ \text{S} \end{array}$	9
(connue)	
$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{N-CO-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(19)</p>	3
$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{N-CO-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-Cl} \\   \\ \text{Br} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(2)</p>	3
$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{N-CO-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-S-CF}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(29)</p>	5
$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{N-CO-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(30)</p>	2

EXEMPLES DE PREPARATIONEXEMPLE 1. -

On ajoute goutte à goutte 153,5 g (1 mole) d'isocyanate de 4-chlorophényle dans 500 ml d'acétonitrile à 115 g  
 5 (1 mole) de 2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole dans 1000 ml d'acétonitrile, la température montant à 60°C. Après addition de 1 ml de triéthylamine, on chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant 12 heures. Ensuite, on le laisse refroidir, et on filtre à la trompe le précipité cristallin. On obtient 122,5 g  
 10 (83,5 % de la théorie) de 1-méthyl-1-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-(4-chlorophényl)-urée fondant à 182°C.

EXEMPLE 2. -


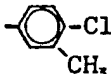
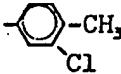
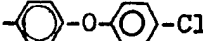



On ajoute goutte à goutte 46 g (0,3 mole) d'isocyanate de 4-chlorophényle dans 100 ml d'acétonitrile à 58,2 g  
 15 (0,3 mole) de 5-bromo-2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole dans 500 ml d'acétonitrile. Après addition de 1 ml de triéthylamine, on chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant 12 heures. Après refroidissement, on filtre à la trompe les cristaux précipités et on les sèche. On obtient 96,5 g (92 % de la théorie)  
 20 de 1-(5-bromo-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-chlorophényl)-urée fondant à 250°C.

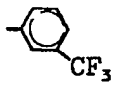
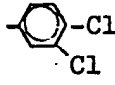
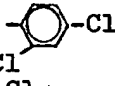
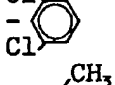
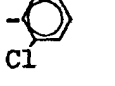
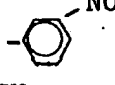
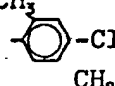
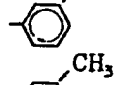
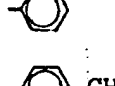
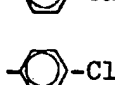
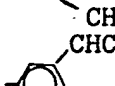
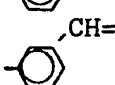
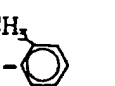
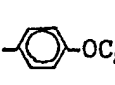
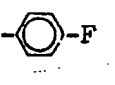

EXEMPLE 3. -

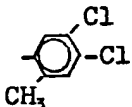
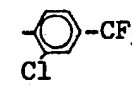
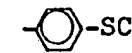
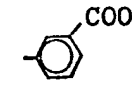
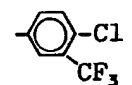
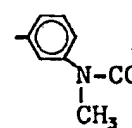
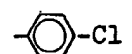
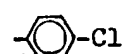
On ajoute goutte à goutte 3,1 g (0,02 mole) d'isocyanate de 4-chlorophényle dans 100 ml d'acétonitrile à 3 g (0,02 mole) de 5-chloro-2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole dans 100 ml d'acétonitrile. Après addition de 0,1 ml de triéthylamine, on chauffe au reflux pendant 3 heures. Le précipité cristallin est filtré à la trompe et séché. On obtient 5,3 g (88 % de la théorie) de 1-(5-chloro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-méthyl-3-(4-chlorophényl)-urée fondant à 250°C.

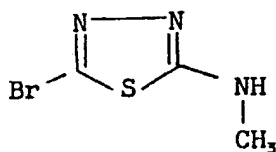
En suivant le mode opératoire des exemples ci-dessus, on obtient les composés indiqués sur le tableau I suivant.

TABLEAU I

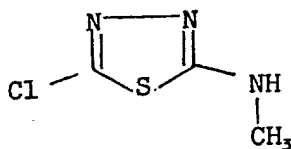
$  \begin{array}{c}  \text{X} \quad \text{N} \quad \text{N} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C} \quad \text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{S} \quad \text{N} - \text{CO} - \text{NH} - \text{R}^2 \\    \\  \text{R}^1  \end{array}  $				
N° d'exem- ple	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Point de fusion (°C)
4	CH <sub>3</sub>		H	146
5	CH <sub>3</sub>		H	174
6	CH <sub>3</sub>		H	170
7	CH <sub>3</sub>		H	95
8	CH <sub>3</sub>		H	182
9	CH <sub>3</sub>		H	114
10	CH <sub>3</sub>		H	230

N° d'exem- ple	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Point de fusion (°C)
11	CH <sub>3</sub>		H	168
12	CH <sub>3</sub>		H	230
13	CH <sub>3</sub>		H	230
14	CH <sub>3</sub>		H	164
15	CH <sub>3</sub>		H	176
16	CH <sub>3</sub>		H	240
17	CH <sub>3</sub>		H	150
18	CH <sub>3</sub>		H	198
19	CH <sub>3</sub>		H	161
20	CH <sub>3</sub>		H	153
21	CH <sub>3</sub>		H	200
22	CH <sub>3</sub>		H	154
23	CH <sub>3</sub>		H	160
24	CH <sub>3</sub>		H	102
25	CH <sub>3</sub>		H	152
26	CH <sub>3</sub>		H	114

N° d'exem- ple	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Point de fusion (°C)
27	CH <sub>3</sub>		H	183
28	CH <sub>3</sub>		H	144
29	CH <sub>3</sub>		H	162
30	CH <sub>3</sub>		H	90
31	CH <sub>3</sub>		H	156
32	CH <sub>3</sub>		H	140
33	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	142
34	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		H	96

Préparation des composés de départ (X = halogène)EXEMPLE a. -

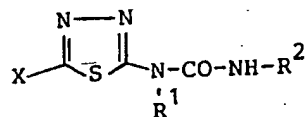
On ajoute goutte à goutte en agitant 50 ml (1 mole) de brome à 115 g (1 mole) de 2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole dans 500 ml d'acide acétique cristallisable, la température montant à 55°C. On maintient sous agitation pendant 1 heure. Après addition de 80 g (1 mole) d'acétate de sodium dans 800 ml d'eau, on maintient sous agitation pendant environ 16 heures. On filtre le précipité à la trompe, on le lave à l'eau et on le sèche. On obtient 179,5 g (92,5 % de la théorie) de 5-bromo-2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole fondant à 124°C.

EXEMPLE b. -

On chauffe 38,8 g (0,2 mole) de 5-bromo-2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole (exemple a) pendant 12 heures dans 800 ml d'acide chlorhydrique à 20 %. On concentre le mélange réactionnel sous vide et on ajoute de l'acétate d'éthyle au résidu. Les cristaux précipités sont filtrés à la trompe, mis en suspension dans 400 ml d'acétonitrile et additionnés de 20,2 g (0,2 mole) de triéthylamine. On concentre sous vide la solution formée et on reprend le résidu dans l'acétone. Le précipité de chlorure de triéthylammonium est séparé par filtration et le filtrat est concentré sous vide. Le résidu cristallin est lavé à l'eau et séché. Après recristallisation dans l'éther de diisopropyle, on obtient 18 g (68 % de la théorie) de 5-chloro-2-méthylamino-1,3,4-thiadiazole fondant à 88°C.

REVENDICATIONS

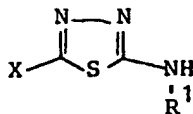
1. - 1,3,4-thiadiazol-2-ylurées, caractérisées par le fait qu'elles répondent à la formule :



dans laquelle

- 5  $\text{R}^1$  est un groupe alkyle,  
 $\text{R}^2$  est un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants, et  
 $\text{X}$  est un atome d'hydrogène ou d'halogène.

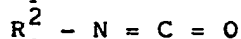
2. - Procédé de préparation de 1,3,4-thiadiazol-2-ylurées, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir  
 10 des 2-alkylamino-1,3,4-thiadiazoles de formule :



(dans laquelle

- $\text{R}^1$  et  $\text{X}$  ont les définitions données dans la revendication 1)

15 avec des isocyanates de formule :



(dans laquelle

- $\text{R}^1$  a la définition donnée dans la revendication 1) en présence d'un diluant et en la présence éventuelle d'un catalyseur.  
 20

3. - Compositions fongicides, caractérisée par le fait qu'elles contiennent au moins une 1,3,4-thiadiazol-2-ylurée suivant la revendication 1.

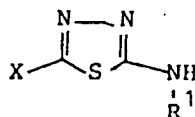
4. - Compositions fongicides suivant la revendication 3, caractérisées par le fait qu'elles contiennent en outre des diluants ou des agents tensio-actifs ou les deux.

5. - Procédé de lutte contre des champignons, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire agir des 1,3,4-



thiadiazol-2-ylurées suivant la revendication 1 sur les champignons ou sur leur milieu.

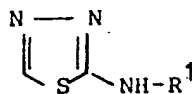
6. - Produits de départ nécessaires pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 2, les 2-alkylamino-1,3,4-thiadiazoles, caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule :



dans laquelle:

X et R¹ ont la définition donnée à la revendication 1.

7. - Procédé de préparation de 2-alkylamino-5-halogéno-1,3,4-thiadiazoles, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir avec le brome des 2-alkylaminothiadiazoles de formule :



dans laquelle :

R¹ a la définition donnée dans la revendication 1) et à transformer éventuellement en composé 5-chloré le composé 5-bromé obtenu, par traitement à l'acide chlorhydrique dilué.